PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B01D 53/56, 53/86

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/10042**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. März 1997 (20.03.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03971

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 1996 (10.09.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 33 715.8 12. September 1995 (12.09.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: FETZER, Thomas [DE/DE]; Wormser Landstrasse 144, D-67346 Speyer (DE). WAGNER, Eckhart [DE/DE]; Birkenstrasse 21a, D-67133 Maxdorf (DE). RÖTH, Emil [DE/DE]; Prof.-Dillinger-Weg 33, D-67098 Bad Dürkheim (DE). RUPPEL, Wilhelm [DE/DE]; Kalmitstrasse 3a, D-67227 Frankenthal (DE). WISTUBA, Hermann [DE/DE]; Mudauer Ring 227, D-68259 Mannheim (DE). OTTO, Bernhard [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). SCHUMACHER, Volker [DE/DE]; Auf der Höhe 34, D-67227 Frankenthal (DE). BÜRGER, Gert [DE/DE]; Höferstrasse 16, D-68199 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: BARDEHLE & PARTNER; Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, JP, KR, NO, PL, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDES FROM A GAS FLOW

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON STICKSTOFFOXIDEN AUS EINEM DIESE ENTHALTENDEN GASSTROM

(57) Abstract

The invention concerns a method of removing nitrogen oxides from a gas flow. The gas flow is guided: (A) through a stage in which the nitrogen oxides, apart from N_2O, are absorbed in an absorption agent, or the nitrogen oxides, apart from N_2O, are reacted with an absorption agent at a pressure of between 1.5 and 20 bar; and (B) through a stage for reducing the N_2O content, preferably using the pressure level prevailing in step (A). The invention further concerns a device for carrying out this method and the use thereof.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, umfassend das Leiten des Gasstroms (A) durch eine Stufe zur Absorption der Stickstoffoxide außer N_2O in einem Absorptionsmittel, oder Umsetzung der Stickstoffoxide außer N_2O mit einem Absorptionsmittel bei einem Druck von 1,5-20 bar und (B) durch ein Stufe zur Verminderung des N_2O-Gehalts, vorzugsweise unter Nutzung des im Verfahrensschritt A vorherrschenden Druckniveaus, sowie eine Vorrichtung dafür und deren Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden wie NO, NO_2 und N_2O aus einem diese enthaltenden Gasstrom. Stickstoffoxide entstehen als Nebenprodukte bei vielen Prozessen, bei denen HNO_3 in flüssiger Phase als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Insbesondere bei der Umsetzung von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, wie z.B. bei der Umsetzung von Cyclohexanol und Cyclohexanon zu Adipinsäure, von Acetaldehyd zu Glyoxal oder von Glyoxal zu Glyoxylsäure, wie auch bei der Herstellung von Nikotinsäure und Hydroxylaminen werden beispielsweise beträchtliche Mengen an N_2O neben anderen Stickstoffoxiden freigesetzt.

In einem im Jahr 1991 in der Zeitschrift Science, 251 (1991), Seite 932 veröffentlichten Artikel zeigen Thiemens und Trogler auf, daß N_2O ein gewisses Schädigungspotential für die Erdatmosphäre zukommt. N_2O gilt in der Stratosphäre als eine wesentliche Quelle für NO, welches wiederum wesentlichen Einfluß auf den Abbau von Ozon in der Stratosphäre hat. Zudem gilt N_2O als Treibhausgas, wobei das Erderwärungspotential von N_2O etwa 290 mal größer sein soll als das von CO_2.

In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl von Druckschriften veröffentlicht, die sich mit der Verminderung der durch antropogene Tätigkeiten bedingten N_2O-Emissionen beschäftigen.

In einer Vielzahl von Patenten werden Katalysatoren zur Reduktion bzw. Zersetzung von N_2O beschrieben, beispielsweise in der DE 43 01 470, DE 42 24 881, DE 41 28 629, WO93/15824, EP 625369, WO94/27709, US 5,171,553.

In der US 5,200,162 ist beschrieben, daß die exotherme Reaktion bei der Zersetzung von N_2O zu Stickstoff und Sauerstoff zu einer Vielzahl von Verfahrensschwierigkeiten führen kann, die mit hohen Verfahrenstemperaturen verbunden sind. Ein Verfahren zur Zersetzung von N_2O in einem Gasstrom ist beschreiben, wobei ein N_2O-haltiger Gasstrom unter N_2O-Zersetzungsbedingungen mit einem Katalysator zur Zersetzung von N_2O in Stickstoff und Sauerstoff in Kontakt gebracht wird, wobei ein Anteil des Auslaßgases, dessen Gehalt an N_2O vermindert ist, zunächst gekühlt wird und dann in die N_2O-Zersetzungszone zurückgeführt wird. Es wird beschrieben, daß bei N_2O-haltigen Abfallgasströmen, die zusätzlich NO_x enthalten, es oft sehr wünschenswert ist, den Gasstrom vorzubehandeln, um NO_x zu entfernen vor der N_2O-Zersetzungszone durch selektive Reduktion von NO_x mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff.

In "Abatement of N_2O-emissions produced in the adipic acid industry," Environmental Progress, Band 13, Nr. 2, Mai 1994, Seiten 134-137 beschreiben Reimer, Slaten, Seapan, Lower und Tomlinson ein Boilergasverbrennungssystem (boiler gas reburn system), das mit selektiver nicht-katalytischer Reduktion (selective non-catalytic reduction, SNCR) gekoppelt ist zur Zerstörung von N_2O. Ein Flußschema zur katalytischen Zersetzung von N_2O ist gezeigt, in dem eine Stufe mit einem N_2O-Zersetzungskatalysator gekoppelt ist mit einer Stufe mit einem NO_x-Verminderungs-SCR-Katalysator.

In Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A17, 1991, Seiten 293-339 ist die Herstellung HNO_3 durch Verbrennung von Am-

moniak und Absorption der Verbrennungsprodukte in Wasser beschrieben. Nicht selektive katalytische Reduktionsverfahren (non selective catalytic reduction, NSCR) und selektive katalytische Reduktionsverfahren (selective catalytic reduction, SCR) können zur Behandlung der Abfallgase aus dem Verfahren zur HNO_3-Herstellung eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, der sowohl größere Mengen an N_2O als auch an anderen Stickstoffoxiden aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, wobei Salpetersäure (HNO_3) gewonnen werden soll.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, wobei das Verfahren unter einfachen Verfahrensbedingungen durchzuführen ist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Vorrichtung für die vorstehend genannten Verfahren.

Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst gemäß den in den Patentansprüchen beanspruchten Verfahren und Vorrichtungen.

Der Ausdruck "Stickstoffoxide", wie er in der Beschreibung und den Patentansprüchen verwendet wird, bezeichnet die Oxide des Stickstoffs, insbesondere Distickstoffoxid (N_2O), Stickstoffmonoxid (NO), Distickstofftrioxid (N_2O_3), Stickstoffdioxid (NO_2), Distickstofftetroxid (N_2O_4), Distickstoffpentoxid (N_2O_5), Stickstoffperoxid (NO_3).

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus Gasströmen, wie sie beispielsweise als Abgasströme bei Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure, Salpetersäure, Hydroxylaminderivaten, Caprolactam, Glyoxal, Methylglyoxal, Glyoxylsäure oder bei Verfahren zur Verbrennung stickstoffhaltiger Materialien anfallen.

Bei den vorstehend erwähnten Verfahren wie auch bei anderen Verfahren zur Oxidation organischer Verbindungen mit Salpetersäure entstehen Stickstoffoxide enthaltende Reaktionsprodukte. So entsteht bei der Herstellung von Adipinsäure durch Oxidation eines Cyclohexanon/Cyclohexanol-Gemisches ein Abgas mit beispielsweise folgender Zusammensetzung:

NO_2	20 Vol.-%
N_2O	23 Vol.-%
O_2	10 Vol.-%
$CO+CO_2$	2 Vol.-%
N_2+Ar	45 Vol.-%

Erfindungsgemäß erfolgt die Entfernung von Stickstoffoxiden, wie sie beispielsweise in der vorstehenden Zusammensetzung enthalten sind, durch Leiten des Gasstroms

A) durch eine Stufe zur Absorption der Stickstoffoxide außer N_2O in oder Umsetzung der Stickstoffoxide außer N_2O mit einem Absorptionsmittel und

B) durch eine Stufe zur Reduktion von N_2O.

Vorzugsweise wird der Gasstrom zuerst durch Stufe A und dann durch Stufe B geleitet.

Stufe A

Die Absorption der Stickstoffoxide außer N_2O in einem Absorptionsmittel bzw. die Umsetzung der Stickstoffoxide außer N_2O mit einem Absorptionsmittel kann mit beliebigen geeigneten Absorptionsmitteln erfolgen. Bevorzugt wird Wasser oder wässrige Lösungen, z.B. von Salpetersäure als Absorptionsmittel verwendet, wobei die Absorption vorzugsweise in Gegenwart von freiem Sauerstoff erfolgt und die Stickstoffoxide außer N_2O vorzugsweise zu HNO_3 umgesetzt werden.

Dabei wird beispielsweise Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid oxidiert und Stickstoffdioxid in Wasser absorbiert zur Bildung von HNO_3. Ein solches Verfahren ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A17, 1991, Seiten 293-339.

Das Verfahren zur Umsetzung zu Salpetersäure kann durch zwei exotherme Reaktionsschritte charakterisiert werden:

Oxidation von Stickstoffmonoxid mit Luftsauerstoff zu Stickstoffdioxid nach:

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (I)$$

Absorption von Stickstoffdioxid in Wasser und Reaktion nach:

$$3NO_2+H_2O \rightarrow 2HNO_3+NO \qquad (II)$$

Die Reaktionen werden durch hohe Drücke und tiefe Temperaturen begünstigt. Es werden Drücke von 1,5-20 bar angewendet, vorzugsweise 3 bis 12 bar, besonders bevorzugt 5 bis 10 bar.

Die Gaseingangstemperatur beim Eintritt in Stufe A beträgt vorzugsweise 10 bis 100°C, besonders bevorzugt 20-60°C, insbesondere 30 bis 40°C.

Die aus der Oxidation von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen resultierenden Gasströme enthalten oft NO_2 in einer Konzentration von mehr als 1 Vol.-%, so daß das NO_2 nicht als Verunreinigung, sondern als Wertstoff angesehen werden kann und deshalb durch Umsetzung mit Wasser zu Salpetersäure überführt werden kann.

Die Umsetzung kann in Absorptionskolonnen erfolgen, wie sie beispielsweise in Ullmann, aaO, beschrieben sind.

Die bei der exothermen Umsetzung entstehende Wärme kann zur Erzeugung von Prozessdampf genutzt werden und/oder zur Aufheizung der Stickstoffoxide enthaltenden Gasströme, beispielsweise in einem Gas/Gas-Wärmetauscher.

Stufe B

Stufe B ist eine Stufe zur Verminderung des N_2O-Gehaltes.

Die Verminderung des N_2O-Gehaltes kann durch thermische und/oder durch katalytische Zersetzung erfolgen. Die Verfahrensführung kann adiabatisch

oder isotherm durchgeführt werden, vorzugsweise unter Nutzung des im Verfahrens A vorherrschenden Druckniveaus.

Die Entfernung des N_2O kann beispielsweise heterogenkatalytisch auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Bei der adiabatischen Reaktionsführung, bei der die durch die Exothermie der Zersetzungsreaktion freiwerdende Wärmemenge zur Aufheizung des Katalysatorbettes genutzt wird, beträgt die Gaseingangstemperatur beim Eintritt in Stufe B 200-700°C, vorzugsweise 300-600°C, bevorzugt 400-550°C, besonders bevorzugt 430-550°C, insbesondere 450-500°C. Die Gaseingangstemperatur kann von der Aktivität des Katalysators abhängen.

Um die thermische Bildung von NO_x zu minimieren und den verwendeten Katalysator vor Zerstörung durch zu hohe Temperaturen (z.B. durch Sinterung) zu schützen, sollte die Temperatur des Gasstroms am Austritt aus dem Reaktor (Stufe B) 800°C nicht wesentlich überschreiten. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die Konzentration von N_2O im Gasstrom beim Eintritt in Stufe B nicht mehr als 40 Vol.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Vol.-%, insbesondere 1 bis 13 Vol.-% beträgt. Gasströme umfassen aber oft N_2O-Gehalte von > 20 Vol.-%.

Eine Verminderung der N_2O-Konzentration kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß ein im wesentlichen N_2O-freier Gasstrom vor der Stufe B dem Gasstrom zugemischt wird. Das Zumischen kann auch vor der Stufe A erfolgen, sofern der Gasstrom zuerst durch Stufe A geleitet wird. Als im wesentlichen N_2O-freier Gasstrom kann der die Stufe B verlassende oder, wie nachstehend ausgeführt, ggf. der die Stufe C verlassende Gasstrom und/oder ein freien Sauerstoff enthaltender Gasstrom und/oder ein Prozessgas verwendet werden.

Die N_2O-Entfernung kann auch isotherm durchgeführt werden. Dies ist beispielsweise in einem Rohrbündelreaktor mit Salzbad- oder mit Metallbadkühlung möglich. Dieser Prozess ist dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Gasstroms beim Austritt aus dem Reaktor (Stufe B) der Temperatur des Salzbades bzw. Metallbades entspricht und die Salz- bzw. Metallschmelze die durch die N_2O-Zersetzungsreaktion freiwerdende Wärmemenge aufnimmt. Die Salzbad- bzw. Metallbadtemperatur beträgt dabei vorzugsweise 400-650°C oder entspricht der Temperatur der adiabatischen Reaktionsführung. Der Gasstrom kann entweder vor der Stufe B durch einen Wärmetauscher, wie einen Gas/Gas-Wärmetauscher oder direkt im Salzbad- bzw. Metallbadreaktor der Stufe B aufgeheizt werden.

Außerdem ist die Entfernung von N_2O (Zersetzung) in einer Wirbelschicht möglich.

Katalysatoren

Für die N_2O-Entfernung durch katalytische Zersetzung sind beispielsweise die in den DE 43 01 470, DE 42 24 881, DE 41 28 629, WO93/15824, EP 625 369, WO94/27709, US 5,171,553 beschriebenen Katalysatoren geeignet. Geeignete Katalysatoren können beispielsweise aus CuO, ZnO und Al_2O_3 bestehen oder zusätzlich Ag enthalten. Es können Katalysatoren mit Ag als aktiver Komponente, aufgebracht auf einen gamma-Al_2O_3-Träger verwendet werden. Weitere Beispiele für verwendbare Katalysatoren sind solche mit CoO und/oder NiO auf einem ZrO_2-Träger. Der Einsatz von zeolithischen Katalysatoren, beispielsweise Mordeniten, die in der H^+- oder NH_4^+-Form vorliegen und gegebenenfalls mit V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu und/oder Bi ausgetauscht sind, ist ebenfalls möglich.

Weiterhin geeignet sind Katalysatoren, die aus Zeolithen mit einem SiO_2/Al_2O_3-Verhältnis von mindestens 550 bestehen, z.B. beta-Zeolith, ZSM-

5, 4-Zeolith, Mordenit oder Chabazit, und in der H^+-oder NH_4^+-Form vorliegen und gegebenenfalls mit Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetallen oder Elementen der seltenen Erde ausgetauscht sind, wobei Kobalt als besonders geeignet bevorzugt sein kann.

Ebenfalls verwendbar sind Katalysatoren auf Zeolith-Basis, die beispielsweise mit Cu, Co, Rh, Pd oder Ir ausgetauscht sind.

Andere Katalysatoren, die die Reduktion bzw. Zersetzung von N_2O erlauben, sind ebenfalls verwendbar.

Neben der katalytischen Reduktion bzw. Zersetzung von N_2O ist auch die thermische Zersetzung möglich, beispielsweise in einem Regenerativ-Wärmetauscher (Thermoreaktor).

Stufe C

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Gasstrom nach den Stufen A und B durch eine Stufe C zur Reduktion von Stickoxiden außer N_2O geleitet werden.

Bei der Zersetzung von N_2O in Stufe B können unter Umständen Stickstoffoxide NO_x gebildet werden. Diese gebildeten Stickstoffoxide können vorzugsweise in der Stufe C entfernt werden.

Stufe C dient der Reduktion von Stickstoffoxiden außer N_2O.

Der Gasstrom kann in Stufe C beispielsweise mittels der selektiven katalytischen Reduktion (selective catalytic reduction, SCR) umgesetzt werden. Dabei werden die Stickstoffoxide mit Ammoniak als Reduktionsmittel an Katalysatoren umgesetzt. Beispielsweise könne DENOX-Katalysatoren verwendet

werden. Die Stickstoffoxide werden dabei zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.

Ebenfalls als Stufe C verwendbar ist eine Stufe zur nicht selektiven Reduktion (non selective catalytic reduction, NSCR) mit Katalysatoren. Dabei werden Kohlenwasserstoffe zur Reduktion der Stickstoffoxide verwendet und Katalysatoren, die Edelmetalle enthalten.

SCR- und NSCR-Verfahren sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, a.a.O., beschrieben.

Als Katalysatoren in diesem Verfahren können beliebige geeignete Katalysatoren eingesetzt werden. Beispielsweise können Katalysatoren für nichtselektive Reduktionsverfahren auf Platin, Vanadiumpentoxid, Eisenoxid oder Titan basieren. Bei der selektiven katalytischen Reduktion können beispielsweise Katalysatoren mit einem Gehalt an Edelmetallen, wie Pt, Rh, Ru, Pd und/oder Metallen der Eisengruppe, wie Fe, Co, Ni verwendet werden. Außerdem können beispielsweise Vanadiumpentoxid, Wolframoxid oder Molybdänoxid verwendet werden. Ein weiterer geeigneter Katalysator ist Vanadiumpentoxid auf einem Aluminiumoxid-Träger.

Beim nicht selektiven Reduktionsverfahren können geeignete Kohlenwasserstoffe, wie Erdgas, Propan, Butan, Naphtha, aber auch Wasserstoff verwendet werden.

Die Temperatur des Gasstroms beim Eintritt in Stufe C kann beispielsweise 150-500°C betragen, vorzugsweise 200-350°C, besonders bevorzugt 260-300°C.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die Umsetzungen der Stufen A, B und ggf. C vorzugsweise auf einer Druckstufe durchgeführt werden können. Das bedeutet, daß der Druck des Gasstroms zwischen den einzelnen Stufen nicht zusätzlich wesentlich erhöht oder vermindert wird. Der Druck beträgt mindestens 3 bar, vorzugsweise 3 bis 20 bar, besonders bevorzugt 5 bis 10 bar.

Die Stufen A, B, und ggf. C können somit in einem integrierten Druckapparat angeordnet werden, der aus den zwei bzw. drei Reaktoren besteht, d.h. als eine integrierte Einheit, in der der Gasstrom vor dem Eintritt in eine der Stufen auf den Ausgangsdruck gebracht wird, beispielsweise durch Verdichten, und zwischen den einzelnen Stufen keine weiteren Vorrichtungen vorgesehen sind, mit denen der Druck des Gasstroms wesentlich erhöht oder vermindert wird. Beim Leiten des Gasstroms durch die Stufen kann der Druck im Gas variieren in Abhängigkeit der verwendeten Stufen. Vorzugsweise wird darüber hinaus der Druck des Gasstroms jedoch nicht verändert. Nach dem Auslaß der letzten Stufe kann der Gasstrom auf Atmosphärendruck gebracht werden, beispielsweise mittels einer Entspannungsturbine.

Die Möglichkeit, das Gesamtverfahren bei einem Druckniveau auszuführen, ermöglicht eine einfache Verfahrensführung und einen vereinfachten Aufbau der gesamten Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden. Die Verfahrensführung kann hierdurch sehr vereinfacht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Gasstrom durch die Stufen A, B, C, vorzugsweise in dieser Reihenfolge, geleitet, vor dem Eintritt in Stufe A mit Luft und/oder einem die Stufe B oder C verlassenden Gasstrom und/oder einem Prozessgas gemischt, so daß vorzugsweise der Gehalt an N_2O nicht mehr als 20 Vol.-% beträgt.

Der Gasstrom wird in Stufe A in einer Absorptionskolonne im Gegenstrom mit Wasser oder wässrigen Lösungen von z.B. Salpetersäure in Berührung gebracht zur Bildung von HNO_3 und die gebildete HNO_3 am Sumpf der Kolonne entnommen,

sodann der verbleibende Gasstrom auf eine Temperatur von 200 bis 700°C, vorzugsweise 450-500°C gebracht und in Stufe B in einem Festbett mit einem Katalysator zur katalytischen Zersetzung von N_2O in Berührung gebracht,

der verbleibende Gasstrom sodann auf eine Temperatur von 150-500°C, vorzugsweise 260-300°C gebracht und in Stufe C einer katalytischen Reduktion unterworfen.

Die in den einzelnen Stufen freiwerdende Reaktionswärme kann zur Erzeugung von Dampf und mechanischer Antriebsenergie genutzt werden. Beispielsweise kann der Gasstrom vor Stufe A mit einem Verdichter (V1) auf einen Druck von 1,5 bis 20 bar abs. gebracht werden und nach Stufe C mittels einer Expansionsturbine (T1) auf Umgebungsdruck gebracht werden, wobei die in der Expansionsturbine (T1) freiwerdende Energie, ggf. zusammen mit weiterer Energie (M), wie sie beispielsweise durch einen Motor bereitgestellt werden kann, dem Verdichter (V1) zugeführt wird.

Die in den einzelnen Reaktionsstufen freiwerdende Energie kann auch zum Vorwärmen des Gasstroms verwendet werden.

Beispielsweise kann der Gasstrom vor dem Eintritt in Stufe A in einem Wärmetauscher (WT1) mit dem aus Stufe A austretenden Gasstrom gekühlt werden. Ebenso kann der Gasstrom vor dem Eintritt in Stufe B in einem Wärm tauscher (WT3) mit dem aus Stufe B austretenden Gasstrom erwärmt

werden. Zudem kann der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT1) vor dem Eintritt in Stufe A mit einem weiteren Wärmetauscher (WT2) zusätzlich weiter abgekühlt werden auf die gewünschte Temperatur. Weiterhin kann der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT3) vor dem Eintritt in Stufe C mit einem Wärmetauscher (WT4) zusätzlich weiter abgekühlt werden.

Die Erfindung betrifft neben dem Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom auch eine Vorrichtung für dieses Verfahren. Die Vorrichtung umfaßt die vorstehend beschriebenen Stufen A, B und vorzugsweise die vorstehend beschriebenen Stufen A, B, C, vorzugsweise in dieser Reihenfolge. Auch andere Reihenfolgen der Stufen, wie B A C, A C B oder ähnlich sind gemäß einer Ausführungsform der Erfindung möglich.

Die einzelnen Stufen sind dabei vorzugsweise derart mit geeigneten Leitungen verbunden, daß der Gasstrom nacheinander durch die Stufen geleitet werden kann.

Vorzugsweise weist die Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom vor der ersten Stufe einer Vorrichtung auf, mit der der Gasstrom auf einen gewünschten Druck gebracht werden kann, und keine weiteren Vorrichtungen zur zusätzlichen wesentlichen Erhöhung oder Verminderung des Drucks des Gasstroms zwischen den einzelnen Stufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Vorrichtung die wie vorstehend beschriebenen Verdichter (V1) und Expansionsturbine (T1) auf, sowie einen Motor (M), wie vorstehend beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung weist diese die wie vorstehend beschrieben angeordneten Wärmetauscher (WT1) und (WT3) auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung weist diese die wie vorstehend beschrieben angeordneten Wärmetauscher (WT2) und (WT4) auf.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom. Dabei umfaßt der Stickstoffoxide enthaltende Gasstrom vorzugsweise einen Abgasstrom aus Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure, Salpetersäure, Hydroxylaminderivaten oder Caprolactam, oder aus Verfahren zur Verbrennung stickstoffhaltiger Materialien.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung der wie vorstehend beschriebenen Vorrichtung zur Herstellung von HNO_3.

Nachstehend ist eine bevorzugte Vorrichtung gemäß der Erfindung sowie ein bevorzugtes Verfahren gemäß der Erfindung beschrieben mit Hinblick auf die Zeichnung, die schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung darstellt.

Folgende Bezugszeichen sind in der Zeichnung aufgeführt:

K1:	Absorptionskolonne (Stufe A)
C1:	N_2O-Spaltreaktor (Stufe B)
C2:	Reaktor zur katalytischen NO_x-Reduktion (Stufe C)
WT1:	Wärmetauscher 1
WT2:	Wärmetauscher 2
WT3:	Wärmetauscher 3

WT4: Wärmetauscher 4

V1: Verdichter

T1: Expansionsturbine

M: Motor

Die Ziffern beschreiben die einzelnen Gasströme.

Beispiel

In einer gemäß der beiliegenden Zeichnung aufgebauten Vorrichtung werden Stickstoffoxide enthaltende Prozess- bzw. Abgase (Leitung 1) über Leitung 2 mit Luft und/oder über Leitung 3 mit N_2O-armen oder NO- und NO_2-haltigen Prozessgasen vermischt. Durch das Zumischen von Luft und N_2O-armem oder -freiem Gas bzw. Prozessgas wird die Temperaturerhöhung der adiabatisch betriebenen N_2O-Zersetzung im nachfolgenden Reaktor C1 auf maximal 350°C begrenzt. Darüber hinaus wird durch Zugabe von Luft die Oxidation von NO nach vorstehend aufgeführter Gleichung (I) und somit die Bildung von Salpetersäure nach Gleichung (II), in der Absorptionskolonne K1 unterstützt. Durch die Zugabe von NO- und/oder NO_2-haltigen Gasen kann die Produktion von Salpetersäure (HNO_3) in der Absorptionskolonne K1 zusätzlich erhöht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform können über Leitung 3 Prozessgase aus Ammoniakoxidationsreaktoren eingespeist werden.

Das Gasgemisch (der Stickstoffoxide enthaltende Gasstrom) wird sodann mittels des Verdichters (V) verdichtet. Durch den damit erhöhten Druck des Gasgemisches wird die Effektivität der nachfolgenden Absorptionskolonne K1 (Stufe A) des N_2O-Spaltreaktors C1 (Stufe B) und des Reaktors zur katalytischen NO_x-Reduktion C2 (Stufe C) in einer bevorzugten Ausführungsform beträchtlich gesteigert. Durch die freiwerdende Verdichtungswärme und die

simultan ablaufende Oxidation des NO zu NO_2 erhöht sich die Temperatur des Gasstroms in Leitung 4 auf 250-350°C. Der Gasstrom wird in einem Gas/Gas-Wärmetauscher (WT1) mit kaltem Gasstrom aus der Absorption und anschließend im Wärmetauscher (Kühler) (WT2) mit einem geeigneten Kühlmedium wie Luft oder Kühlwasser auf 30-40°C abgekühlt.

Die NO_2-Absorption und Reaktion mit Wasser zu Salpetersäure wird in der nachfolgenden Absorptionskolonne K1 (Stufe A) durchgeführt, bei der der Gasstrom und das Absorptionsmittel (z.B. Wasser oder wässrige Salpetersäure) über geeignete Einbauten im Gegenstrom geführt werden und die entstehende Salpetersäure am Sumpf der Kolonne abgezogen wird.

Der von der Hauptmenge des NO_2 und NO befreite Gasstrom (Leitung 6) wird anschließend in einem Gas/Gas-Wärmetauscher (WT1) auf 200-300°C (Leitung 7) und im nachfolgenden Gas/Gas-Wärmetauscher (WT3) auf 450-500°C (Leitung 8) aufgewärmt. Die Entfernung des N_2O erfolgt im Reaktor C1 (Stufe B), wobei die Temperatur auf bis zu 825°C steigt (Leitung 9). Der Gasstrom wird sodann im Gas/Gas-Wärmetauscher (WT3) und anschließend im Dampferzeuger (Wärmetauscher WT4) auf 260-300°C abgekühlt (Leitung 10). Sodann wird der Gasstrom im Reaktor C2 (Stufe C) durch katalytische Reduktion von verbliebenen Stickstoffoxidspuren befreit. Bei NO_x-Gehalten im Abgas von 1000 ppm beträgt die adiabate Temperaturerhöhung ca. 10°C. Der Gasstrom wird sodann über Leitung 11 mit einer Temperatur von 265-310°C einer Expansionsturbine (T1) zugeführt, in der er auf Atmosphärendruck entspannt und mit ca. 100°C über Leitung 12 in die Atmosphäre abgegeben wird.

Die in der Turbine (T1) erzeugte Antriebsenergie kann über eine gemeinsame Welle zum Antrieb des Verdichters (V1) genutzt werden. Die fehlende Antriebsenergie wird dann über einen zusätzlichen Motor (M) aufgebracht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, umfassend das Leiten des Gasstroms

 (A) durch eine Stufe zur Absorption der Stickstoffoxide außer N_2O in einem Absorptionsmittel, oder Umsetzung der Stickstoffoxide außer N_2O mit einem Absorptionsmittel bei einem Druck von 1,5 - 20 bar und

 (B) durch eine Stufe zur Verminderung des N_2O-Gehalts, vorzugsweise unter Nutzung des im Verfahrensschritt A vorherrschenden Druckniveaus.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gasstrom zuerst durch Stufe A und dann durch Stufe B geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei in Stufe A als Absorptionsmittel Wasser oder eine wässrige Lösung von Salpetersure verwendet wird und die Stickstoffoxide außer N_2O, gegebenenfalls in Gegenwart von freiem Sauerstoff, zu HNO_3 umgesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in Stufe B die Verminderung des N_2O-Gehaltes durch thermische und/oder durch katalytische Zersetzung erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Gasstrom nach den Stufen A und B durch eine Stufe C zur Reduktion von Stickstoffoxiden außer N_2O geführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Gasstrom vor Stufe A mit einem Verdichter (V1) auf einen Druck von 1,5 bis 20 bar gebracht wird und nach Stufe C mittels einer Expansionsturbine (T1) auf Umgebungsdruck gebracht wird und die in der Expansionsturbine (T1) freiwerdende Energie, gegebenenfalls zusammen mit weiterer Energie (M), dem Verdichter (V1) zugeführt wird,
wobei vorzugsweise der Gasstrom vor dem Eintritt in Stufe A in einem Wärmetauscher (WT1) mit dem aus Stufe A austretenden Gasstrom gekühlt wird und vor dem Eintritt in Stufe B in einem Wärmetauscher (WT3) mit dem aus Stufe B austretenden Gasstrom erwärmt wird,
wobei vorzugsweise der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT1) vor dem Eintritt in Stufe A) mit einem Wärmetauscher (WT2) zusätzlich weiter abgekühlt wird und der Gasstrom nach dem Wärmetauscher (WT3) vor dem Eintritt in Stufe C mit einem Wärmetauscher (WT4) zusätzlich weiter abgekühlt wird.

7. Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom, umfassend

(a) eine Absorptionseinheit zur Absorption der Stickstoffoxide außer N_2O in einem Absorptionsmittel oder zur Umsetzung der Stickstoffoxide außer N_2O mit einem Absorptionsmittel

(b) eine Verfahrenseinheit zur Verminderung des Reduktion von N_2O-Gehaltes und gegebenenfalls

(c) eine Reduktionseinheit zur Reduktion von Stickstoffoxiden außer N_2O.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, mit Einheiten a,b und gegebenenfalls c gemäß einem der auf Stufen A, B und gegebenenfalls C gerichteten Ansprüche.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, weiterhin umfassend die Vorrichtungen gemäß Anspruch 6.

10. Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 7, 8 oder 9 zum Entfernen von Stickstoffoxiden aus einem diese enthaltenden Gasstrom oder zur Herstellung von HNO_3.

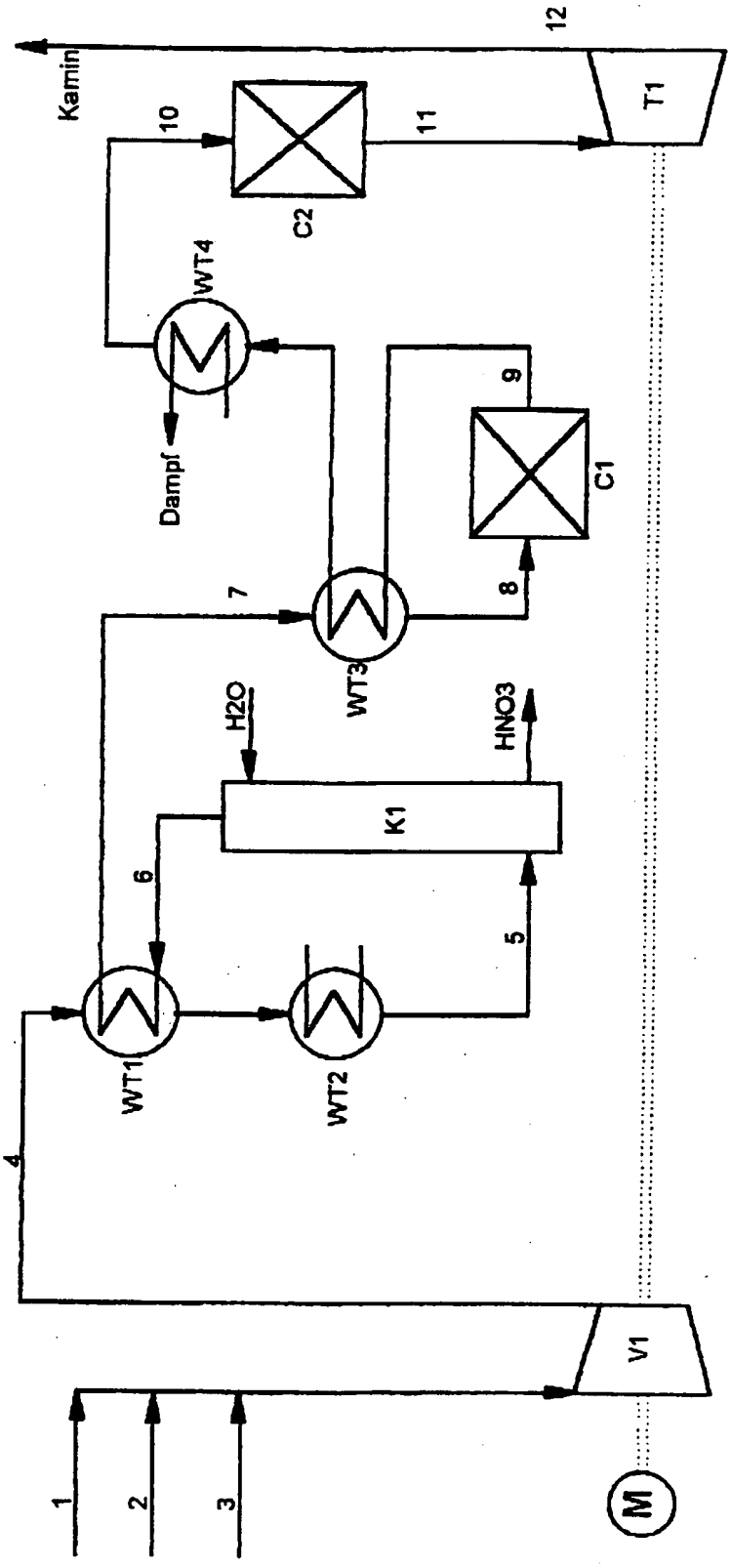

12
Kamin
T1
10
11
C2
WT4
Dampf
9
C1
7
8
WT3
H2O
HNO3
K1
6
5
WT1
WT2
4
V1
1
2
3
M

Abbildung 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/EP 96/03971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D53/56 B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 387 082 (GROSSKINSKY ALFRED-OTTO ET AL) 7 June 1983 see the whole document ---	1-10
A	NITROGEN, no. 207, January 1994, LONDON, pages 33-40, XP000423568 "Cleaner nitric acid plant tail gas" see page 37 - page 38; figure 1 ---	1-10
A	DE,A,43 08 940 (HEYER GMBH CARL) 22 September 1994 see the whole document ---	1,2,4
A	US,A,5 300 269 (AICHINGER HEINRICH ET AL) 5 April 1994 see the whole document --- -/--	1-10

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 January 1997	22.01.97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Cubas Alcaraz, J

Form PCT ISA 210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 96/03971

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 625 369 (GRANDE PAROISSE SA) 23 November 1994 cited in the application see the whole document	1-10
A	US,A,4 115 516 (TAKAMI KOICHI ET AL) 19 September 1978 see the whole document	1-10

Form PCT ISA 210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 96/03971

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4387082	07-06-83	DE-A- 3108075	16-09-82
		EP-A- 0059445	08-09-82
		JP-B- 3049609	30-07-91
		JP-A- 57156017	27-09-82
DE-A-4308940	22-09-94	NONE	
US-A-5300269	05-04-94	AU-B- 638166	17-06-93
		AU-A- 8381691	19-03-92
		CA-A- 2049528	14-03-92
		DE-D- 59101088	07-04-94
		EP-A- 0475173	18-03-92
		ES-T- 2050023	01-05-94
		JP-A- 4247238	03-09-92
		SG-A- 155494	28-04-95
EP-A-0625369	23-11-94	FR-A- 2705036	18-11-94
		CA-A- 2123265	11-11-94
		JP-A- 7068131	14-03-95
		US-A- 5582810	10-12-96
		ZA-A- 9403214	18-01-95
US-A-4115516	19-09-78	JP-C- 1070135	30-10-81
		JP-A- 52156168	26-12-77
		JP-B- 56013494	28-03-81
		DE-A- 2727649	29-12-77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03971

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D53/56 B01D53/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 387 082 (GROSSKINSKY ALFRED-OTTO ET AL) 7.Juni 1983 siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	NITROGEN, Nr. 207, Januar 1994, LONDON, Seiten 33-40, XP000423568 "Cleaner nitric acid plant tail gas" siehe Seite 37 - Seite 38; Abbildung 1 ---	1-10
A	DE,A,43 08 940 (HEYER GMBH CARL) 22.September 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4
A	US,A,5 300 269 (AICHINGER HEINRICH ET AL) 5.April 1994 siehe das ganze Dokument --- -/--	1-10

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9.Januar 1997	22.01.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Cubas Alcaraz, J

Formblatt PCT ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03971

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 625 369 (GRANDE PAROISSE SA) 23.November 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	US,A,4 115 516 (TAKAMI KOICHI ET AL) 19.September 1978 siehe das ganze Dokument -----	1-10

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ...nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03971

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4387082	07-06-83	DE-A-	3108075	16-09-82
		EP-A-	0059445	08-09-82
		JP-B-	3049609	30-07-91
		JP-A-	57156017	27-09-82
DE-A-4308940	22-09-94	KEINE		
US-A-5300269	05-04-94	AU-B-	638166	17-06-93
		AU-A-	8381691	19-03-92
		CA-A-	2049528	14-03-92
		DE-D-	59101088	07-04-94
		EP-A-	0475173	18-03-92
		ES-T-	2050023	01-05-94
		JP-A-	4247238	03-09-92
		SG-A-	155494	28-04-95
EP-A-0625369	23-11-94	FR-A-	2705036	18-11-94
		CA-A-	2123265	11-11-94
		JP-A-	7068131	14-03-95
		US-A-	5582810	10-12-96
		ZA-A-	9403214	18-01-95
US-A-4115516	19-09-78	JP-C-	1070135	30-10-81
		JP-A-	52156168	26-12-77
		JP-B-	56013494	28-03-81
		DE-A-	2727649	29-12-77